

①9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①1

Veröffentlichungsnummer: **0 029 906**
B1

①2

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④5

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
29.12.82

⑤1

Int. Cl.³: **C 14 C 1/00, C 14 C 3/00**

②1

Anmeldenummer: **80106296.9**

②2

Anmeldetag: **16.10.80**

⑤4

Verfahren zur Verminderung der Reibung bei Nassprozessen der Lederherstellung.

③0

Priorität: **24.10.79 DE 2942858**

④3

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.81 Patentblatt 81/23

④5

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.12.82 Patentblatt 82/52

⑧4

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤6

Entgegenhaltungen:
DE-A-1 469 727
DE-A-1 930 225
FR-A-1 415 763

⑦3

Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑦2

Erfinder: **Lassen, Knud, Albrecht-Duerer-Strasse 8,**
D-6840 Lampertheim (DE)
Erfinder: **Knaflic, France, Taunusstrasse 28,**
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: **Leppmeier, Franz Dr., Rusiconstrasse 47,**
D-6700 Ludwigshafen (DE)

EP 0 029 906 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Verfahren zur Verminderung der Reibung bei Naßprozessen der Lederherstellung

In der Praxis der Lederherstellung werden im Zuge der Rationalisierung immer größere Gefäße und immer kürzere Flotten für die Naßprozesse verwendet, wodurch die Reibung der Häute und Felle an den Gefäßwänden und aneinander zunimmt. Dadurch kommt es immer häufiger zu mechanischen Beschädigungen der Rohware und wegen Verwicklung der Häute zu schlechter Verteilung der Chemikalien.

Es wurde daher schon versucht, die Reibung durch Zugabe von Gleitmitteln zu vermindern; z. B. werden für diesen Zweck, besonders in den USA, bei der Gerbung und Nachgerbung Produkte auf Basis von natürlichen Phyllosilikaten (Silikate mit Schichtstruktur) eingesetzt. Sie führen jedoch häufig zu Schwierigkeiten beim Färben des Leders.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein inertes, d. h. bei keinem Arbeitsgang der Lederherstellung störendes Gleitmittel für die Naßprozesse, insbesondere für die Weiche und den Äscher, zu entwickeln. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß den Ansprüchen gelöst.

Mit Naßprozessen sind Arbeitsgänge in der Wasserwerkstatt von der Weiche über den Äscher, die Entkältung, den Pickel, die Gerbung, die Nachgerbung bis zur Färbung gemeint.

Als erfindungsgemäß einzusetzende wasserlösliche Polymere sind in erster Linie carboxylgruppenhaltige Polymere geeignet, beispielsweise Polymerisate der Acrylsäure, Methacrylsäure, partiell verseifte Poly-(meth-)acrylester, jeweils partiell verseiftes Poly-(meth-)acrylnitril oder Poly-(meth-)acrylamid, Carboxymethylcellulose, Copolymerisate des Maleinsäureanhydrids mit copolymerisierbaren Monomeren, wie Styrol; Vinylisobutyläther; Äthylen; 1-Olefinen, wie Isobuten, wobei die Anhydridgruppen des Polymerisates hydrolysiert und die entstandenen Carboxylgruppen durch Basen neutralisiert sind. Weniger bevorzugt, aber auch geeignet sind wasserlösliche Hochpolymere ohne Carboxylgruppen, beispielsweise Poly-(meth-)acrylamid, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyäthylendioxyd, kationische, d. h. Aminogruppen enthaltende Poly-(meth-)acrylester, beispielsweise Acryloyloxyäthyl-diäthylamin sowie von sämtlichen genannten Monomeren mit und ohne Carboxylgruppen die Copolymerisate untereinander und mit anderen, copolymerisierbaren Monomeren in solchen Mengen, daß die Polymerisate noch ausreichend wasserlöslich sind (mindestens 2 g/l). Bei reinmineralisch (kationisch) gegerbtem Leder werden kationische und nichtionische wasserlösliche Polymere bevorzugt.

Die Polymeren kommen in Konzentrationen von 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,2 bis 1,7 g/l zur Anwendung. Darunter ist die Wirkung zu gering; andererseits ist mehr nicht nötig und auch nicht wünschenswert, weil das Gleitmittel später

wieder ausgewaschen werden muß und das Abwasser belastet.

Entscheidend für die Eignung der Polymeren im Sinne der Erfindung ist (neben ihrer ausreichenden Wasserlöslichkeit) deren Molekulargewicht. Dieses wird hier gemessen durch den K-Wert nach H. Fikentscher, Cellulosechemie 13 (1932), Seiten 58 bis 64 und 71 bis 74, und zwar in 1%iger Konzentration in einer 5%igen Kochsalzlösung bei 20°C. Er soll mehr als 150, vorzugsweise 180 bis 250 betragen. Polymere mit niedrigeren K-Werten geben nicht oder (infolge Absorption durch die Haut) nur vorübergehend den gewünschten Gleiteffekt, solche mit wesentlich höheren K-Werten sind in der Regel schwer herstellbar.

Gemäß der FR-A-1 415 763 wird Polyacrylsäure mit einer Engler-Viskosität bei 25°C in 20%iger wäßriger Lösung von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 8, beim Pickeln und Gerben mitverwendet. Eine Verminderung der Reibung der Häute ist dort nicht erwähnt, dazu wäre das Molekulargewicht der Polyacrylsäure auch viel zu gering.

Das gleiche gilt für die quaternäre Ammoniumsalze enthaltenden Copolymerisate der Acrylsäure, die gemäß DE-A-1 930 225 beim Behandeln, insbesondere beim Gerben von Häuten mitverwendet werden und eine Engler-Viskosität bei 20°C in 20%iger wäßriger Lösung von 1,2 bis 2,5 bzw. Molekulargewichte von 1000 bis 50 000 aufweisen.

Die Molekulargewichte der erfindungsgemäß einzusetzenden wasserlöslichen Polymeren liegen in der Größenordnung von Millionen. Schon bei etwa 1% ist die Lösung im allgemeinen viskos und daher im Sinne der Erfindung nicht mehr brauchbar. Die Ansprüche basieren auf dem K-Wert und nicht auf dem Molekulargewicht, weil ersterer unvergleichlich viel einfacher und sicherer zu bestimmen ist.

Mit einem derartigen Zusatz werden über die gewünschte Gleitwirkung und damit über die Vermeidung von Scheuerstellen und Falten hinaus noch zusätzliche Vorteile erzielt:

1. sehr feinporiges, geschlossenes, glattes Narbenbild;
2. obwohl das Gleitmittel nach dem Äschern entfernt werden muß, damit die weitere mechanische Bearbeitung nicht erschwert wird, können die Spülvorgänge verkürzt werden (Wasser- und Zeiteinsparung);
3. die Blößen sind sauberer, Färbungen werden brillanter und egal;
4. die Sedimentation von Feststoffen im Abwasser wird beschleunigt;
5. beim Gerben wird als indirekte Folge der Verbesserung des Gleitens eine bessere Chemikalienverteilung und langsamerer Temperaturanstieg und damit eine bessere Lederqualität erreicht;
6. bei modernen Gefäßen (Y-Gefäße und

Mischer) wird ein Verwickeln der Häute und Felle weitgehend vermieden;

7. bei der Nachgerbung, besonders von dünnen Ledern, können die Fässer ohne Gefahr des Verknotens der Leder stärker beladen werden;
8. der Abfall durch Zerreißen wird vermindert, also das Rendement verbessert;
9. Der Energieaufwand zum Rotieren der Fässer wird vermindert.

Beispiel 1

Weichen von Rindhäuten im Mischer
Prozentangaben bezogen auf das Salzgewicht

- 100% Wasser, 25 bis 28° C
0,2% einer 25%igen Lösung des Natriumsalzes eines Copolymerisates aus 36 Gew.-Teilen Acrylsäure und 64 Gew.-Teilen Acrylamid vom K-Wert 220
30 min walken, dann über Nacht
5 min walken/2 Std. ruhen.

Keine Verwicklung der Häute im vollbeladenen Mischer und beim Entladen desselben.

Beispiel 2

Weichen von getrockneten Ziegenfellen im Faß
Prozentangaben bezogen auf das Trockengewicht

Vorweiche:

- 400% Wasser, 30° C
0,4% Natronlauge 50%ig,
2 Std. ruhen,
5 min walken, 2 Std. ruhen,
Flotte ablassen.

Hauptweiche:

- 400% Wasser, 28° C
0,2% Natronlauge 50%ig, 0,8% einer 25%igen Lösung des Natriumsalzes eines Copolymerisates von 70 Gew.-Teilen Acrylsäure und 30 Gew.-Teilen Acrylamid vom K-Wert 200;
30 min walken, dann über Nacht
10 min walken/1 Std. ruhen.

Kein Verfilzen der Haare, dadurch bessere Weichwirkung, leichteres Entladen der Häute.

Beispiel 3

Äscher für Rindhäute im Faß
Prozentangaben bezogen auf das Salzgewicht

- 5 150% Wasser, 28° C
2,0% Natriumsulfid, 60%ig
1,0% Natriumsulfhydrat (NaHS), 98%ig
3% Kalkhydrat
10 0,4% der 25%igen Polymerlösung von Beispiel 1 (36 Teile Acrylsäure, 64 Teile Acrylamid, Natriumsalz, K=220)
30 min walken, dann über Nacht
10 min walken/2 Std. ruhen.

- 15 Gegenüber einem Äscher ohne den erfindungsgemäßen Zusatz sind die Chemikalien besser verteilt, dadurch bessere Lederqualität (Verminderung der schlechten Enthaarung in der Schultergegend); der Energieverbrauch beim Rotieren der Fässer ist geringer; die Bildung von Scheuerstellen und »falschen Rücken« wird weitgehend vermieden, auch das Einrollen bei der Verarbeitung von Hälften tritt nicht mehr auf; schließlich sind die Blößen deutlich sauberer, obwohl Spülzeit und Spülwasserverbrauch geringer sind als sonst üblich.

30

Beispiel 4

Hauptweiche und Äscher für Rindhäute im Mixer
Prozentangaben bezogen auf das Salzgewicht

- 35 70% Wasser, 30° C
0,4% Soda
0,3% einer 30%igen Lösung eines Polymerisates aus 75 Gew.-Teilen Acryloyloxy-äthyl-diäthyl-ammoniumsulfat und 25 Gew.-Teilen Acrylamid vom K-Wert 220
40 30 min walken bei 6 Upm
5 Stunden walken bei 2 Upm
45 +2% Natriumsulfid 60%ig
1% Natriumsulfhydrat 30%ig
10 min walken bei 6 Upm
+2% Kalkhydrat
1 Std. walken bei 4 Upm, dann über Nacht
50 10 min walken/2 Std. ruhen.

- 55 Auch hier treten keine Scheuerstellen und kein Verwickeln der Häute auf, auch nicht bei voller Beladung des Mixers; die Chemikalienverteilung ist verbessert, der Energieaufwand für das Rotieren der Fässer vermindert. Das Spülen kann abgekürzt werden.

60

65

Beispiel 5

Äscher für Kleintierfelle im Faß
Prozentangaben bezogen auf das Streckgewicht

200% Wasser 25° C
2,5% Natriumsulfid 60%ig
4% Kalkhydrat
0,2% eines Polyäthylenoxids vom K-Wert 230
1 Std. walken, dann über Nacht
5 min walken/1 Std. ruhen.

Die Blößen sind schneller durchgeäschert, glatter und haben einen feineren Narben als bei einem Äscher ohne den erfindungsgemäßen Zusatz. Auch das Spülen geht schneller.

Beispiel 6

Chromgerbung von Rindhäuten im 3-Kammer-Gefäß

Prozentangaben bezogen auf das
Blößengewicht

Pickel, Gerbung:

80% Wasser 25° C
8% Kochsalz
1% Natriumformiat
10 min walken
+ 0,4% einer 25%igen Lösung eines Copolymerisates von 65 Gew.-Teilen Acrylamid und 35 Gew.-Teilen Acryloyloxi-äthyl-diäthylammoniumsulfat vom K-Wert 220
1,2% Schwefelsäure, 10%ig
2 Std.: 5 min walken/1 Std. ruhen
+ 6% Chromsulfat 50% basisch, 30% Cr₂O₃
5 Std.: 5 min walken/1 Std. ruhen.

Die Temperatur steigt auch bei voller Beladung geringer als ohne den erfindungsgemäßen Zusatz; die Leder verwickeln sich nicht und weisen ein glatteres und geschlosseneres Narbenbild auf.

Beispiel 7

Nachgerbung von Polsterleder 1,2 mm im Faß
Prozentangaben
berechnet auf Chromfalzgewicht

Waschen:

300% Wasser, 35° C 10 min, Flotte ablassen

Entsäuerung:

200% Wasser, 35° C
1% Natriumformiat
1% Natriumbicarbonat 1 Std., Flotte ablassen

Nachgerbung:

200% Wasser 40° C
1% anionischer handelsüblicher Farbstoff, 20 min
+ 0,3% der 25%igen wäßrigen Lösung eines Copolymerisates aus 64 Gew.-Teilen Acrylamid und 36 Gew.-Teilen Acrylsäure vom K-Wert 240
10 5% Mimosaextrakt, Pulver
5% handelsüblicher, phenolischer synthetischer Gerbstoff
1 Std. bewegen
+ 10% anionischer Licker, 80%ig
15 1 Std. bewegen.

Keine Verwicklungsgefahr bei voller Beladung; weniger Abrißstücke, dadurch bessere Flächenausbeute; egalere Färbung durch gleichmäßigere Chemikalienverteilung.

Beispiel 8

25 Pflanzliche Gerbung vorgegebter ungespaltener Häute im Faß
Prozentangaben bezogen auf das Blößengewicht

30 Ausgerbung:

30% Wasser 25° C
1% Fettlicker 80%ig
10% Quebrachoextrakt, Pulver
30 min
35 + 10% Quebrachoextraktpulver
10% Kastanienholzextraktpulver
0,05% Polyacrylamid vom K-Wert 240
12 Std. walken.

40 Es bilden sich kaum Scheuerstellen oder »falsche Rücken«; die Temperatur steigt nur schwach an; die Chemikalienverteilung ist besser und die Lederfarbe heller als ohne den erfindungsgemäßen Zusatz.

45

Patentansprüche

50 1. Verfahren zur Verminderung der Reibung bei Naßprozessen der Lederherstellung durch Zusatz von Gleitmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man als Gleitmittel pro Liter Flotte 0,05 bis 2 g eines wasserlöslichen Polymeren mit einem K-Wert nach Fikentscher von > 150 einsetzt.

55

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man carboxylgruppenhaltige Polymere einsetzt.

60

Claims

65 1. A process for reducing friction in wet processes of leather production, by the addition

of a lubricant, wherein the lubricant employed is from 0.05 to 2 g, per liter of liquor, of a water-soluble polymer having a Fikentscher K value of > 150.

2. A process as claimed in claim 1, wherein a carboxyl-containing polymer is employed.

Revendications

1. Procédé pour réduire les frottements dans

5

10

les opérations au mouillé de la fabrication de cuirs par addition de lubrifiants, caractérisé en ce que l'on emploie comme lubrifiant un polymère hydrosoluble avec une valeur K selon Fikentscher supérieure à 150 à raison de 0,05 à 2 g par litre de bain.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des polymères à groupes carboxyle.